

## 局在電子波束による分子内電子の励起ダイナミクス

(京大院・理) ○安藤 耕司

Electron excitation dynamics in molecules described by  
localized electron wave packet

(Kyoto Univ.) ○Koji Ando

## 【序】

波束中心位置(floating)と幅(breathing)を可変とするガウス型波束を原子価結合 (Valence Bond, VB)理論によりスピン結合させたモデルが, 電子基底状態における分子内化学結合を精度よく記述することをこれまでに示してきた[1]. 今回, このような局在電子波束の運動を量子化することによって, 電子励起エネルギーを半定量的に得られることを見出したので報告する[2]. 同様のアイデアにより, 電子波束運動をレーザーパルス電場で励起し, 高次高調波発生スペクトルを計算することも試みている. これらを基に, 動的化学結合理論を探索する. 基礎となる準量子的波束理論およびコヒーレント状態経路積分理論の要点と, 数値計算への実装の進展を紹介する.

## 【方法・結果・考察】

VB法に倣い, 軌道関数とスピン関数の直積を反対称化した多電子波動関数を用いる. 波束中心位置と幅が可変の浮動ガウス波束を軌道部分に用いる点が, 通常のVB法と異なる. 簡明な描像を得るために, 各電子に1波束の最小基底としている. 基底状態については, 変分法により波束中心と幅を最適化する. LiHの1重項と3重項のポテンシャルエネルギー曲線の計算結果を図1左に示す. 最小基底のコンパクトなモデルでありながら, 高精度波動関数理論をよく再現している. 通常の分子軌道法では, 原子核中心に固定した基底関数を用いるので, 分極関数を含む多数の基底関数を必要とするのに対し, 本手法では波束中心と幅が可変であるために, 最小基底でも適切な電子分布が得られている(図1右).

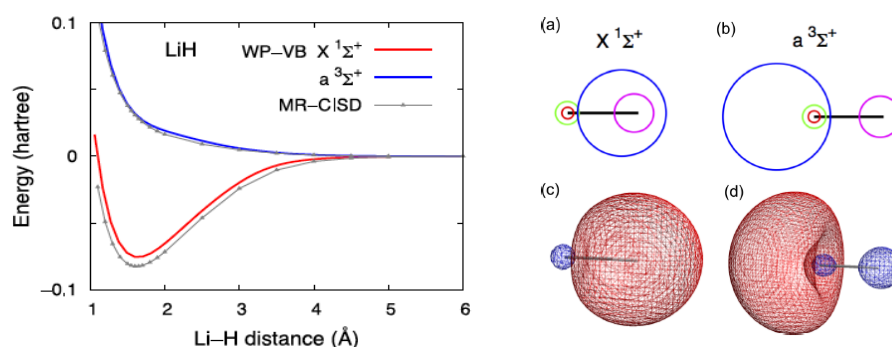


図1 : (左) LiH基底1重項と3重項のポテンシャルエネルギー曲線. 本研究(Wave-Packet Valence-Bond, WP-VB)と多参照配置間相互作用法(Multi-Reference Configuration-Interaction Singles and Doubles, MR-CISD)の比較. (右) WP-VB法で最適化された電子波束をガウス幅を半径とする円で表したもの (a, b), 通常の分子軌道法による3重項状態の単一被占軌道 (c, d).

電子励起状態については、グリーン関数法や運動方程式法と類似のアイデアを用いる。本手法の枠組みにおいて電子プロパゲータを求めるには、コヒーレント状態 (Coherent State, CS) 経路積分 (Path-Integral, PI) 法によるのが、一つの完全な方法である[3]。しかし、今回はこのような簡便法を用いた。まず、電子波束の中心位置の関数としてポテンシャルエネルギー面を求める。その上でシュレーディンガー方程式を数値的に解いて励起エネルギーを求める。図2に示すように、LiHの場合は2s電子に相当する電子波束のポテンシャルが顕著に浅く、低エネルギー励起の主成分となる。電子波束を分子軸方向に動かせば $\Sigma$ 励起状態が、分子軸に垂直方向に動かせば $\Pi$ 励起状態が得られる。図3に示すように、簡便法でありながら高精度波動関数理論を半定量的に再現している。 $\Pi$ 状態のエネルギー順序が正しくない点も、より正確なCS PI理論による計算によって改善すると考えている。

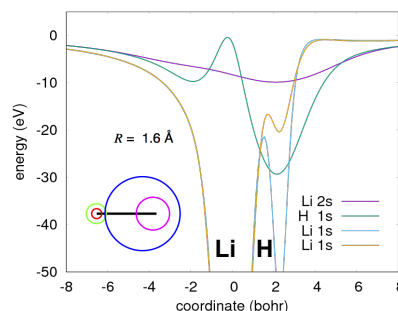


図2：1重項基底状態において、波束中心をシフトして得られたポテンシャル曲線。

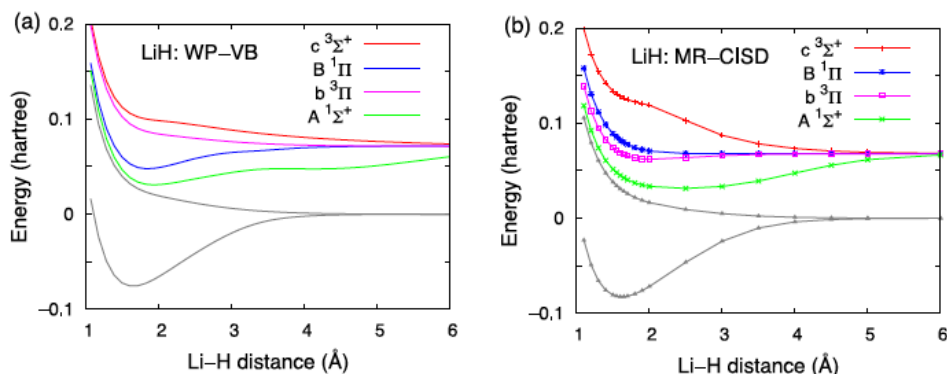


図3：LiHのポテンシャルエネルギー曲線。(a) 原子価結合電子波束法。(b) 多参照配置間相互作用法。

同様の枠組みで、電子波束運動を高強度レーザーパルス電場で励起することにより、高次高調波発生 (High Harmonic Generation, HHG) スペクトルを計算した。電子波束の運動方程式は、中心と幅に関するハミルトン形式で記述されており、粒子的な電子波束運動の描像が得られる。技術的には、空間グリッドや吸収境界条件を使わずに済む利点がある。上記と同様の簡便法による予備的計算結果を見ると、この近似レベルではプラトー領域やカットオフを正しく再現しないが、数十次の高調波まで強度を示す。近似を系統的に上げていくことで、HHGの微視的機構、さらには一般的な動的化学結合理論のモデル描像が深化すると期待できる。

#### 【文献】

1. KA, Semiquantal valence-bond wavepacket description of chemical bonding, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 975 (2009). KA, Electron wave packet modeling of chemical bonding: Floating and breathing minimal packets with perfect-pairing valence-bond spin coupling, *Chem. Phys. Lett.* **523**, 134 (2012).
2. KA, A corpuscular picture of electrons in chemical bond, *J. Chem. Phys.* **144**, 124109 (2016).
3. KA, Initial value represented propagator for semiquantal squeezed state wave packet, *Chem. Phys. Lett.* **591**, 179 (2014).